

特開平11-116659

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 59/20

C 0 8 G 59/20

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-287448

(22) 出願日

平成9年(1997)10月20日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 伊藤 幹雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 小森 慎司

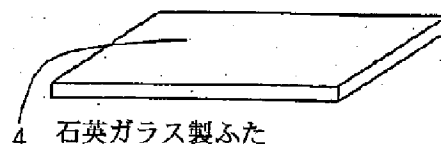
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物

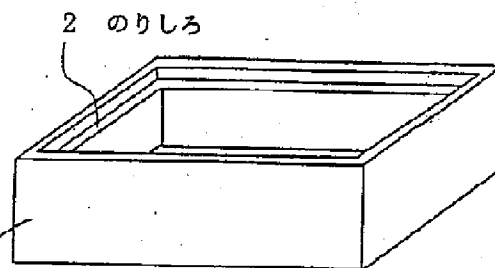
(57) 【要約】

【課題】 光、電子デバイス封止において、デバイスを直接樹脂封止する場合や気密封止する場合に、極めて高い耐湿性や耐温度サイクル性を実現することが可能な、紫外線硬化型液状樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)、オニウム塩型光カチオン開始剤(e)、および、球状溶融シリカ(f)を必須成分とし、さらには、その硬化物のガラス転移点以下の温度領域における線膨張係数が $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、且つ、吸水率が3.0%以下とする。



4 石英ガラス製ふた



1 セラミック製模鑄中空パッケージ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光、電子デバイスを封止するために用いられる樹脂組成物であって、硬化物のガラス転移点以下の温度領域における線膨張係数が $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、且つ、吸水率が3.0%以下であることを特徴とする、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項2】 光、電子デバイスを封止するために用いられる樹脂組成物であって、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)、オニウム塩型光カチオン開始剤(e)、および、球状溶融シリカ(f)を必須成分とすることを特徴とする、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項3】 1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)、オニウム塩型光カチオン開始剤(e)、および、球状溶融シリカ(f)を必須成分とすることを特徴とする、請求項1記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項4】 オニウム塩型光カチオン開始剤(e)が、そのカウンターアニオンの中心原子に直接ハロゲンイオンが結合していない構造であることを特徴とする、請求項2もしくは請求項3記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項5】 オニウム塩型光カチオン開始剤(e)が、トリアリールスルホニウムテトラ置換ボレートであり、且つそのカウンターアニオンの中心原子であるホウ素と各置換基がP-C結合で結合していることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項6】 オニウム塩型光カチオン開始剤(e)が、トリアリールスルホニウムテトラアリールボレートであり、且つホウ素に置換した少なくとも1つのアリール基に少なくとも1つの電子吸引基が置換していることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項7】 1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)が、エポキシ当量100以上、2000以下であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項8】 1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、置換フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂よりなる群から選ばれた、少なくとも1種のエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

脂、置換フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂よりなる群から選ばれた、少なくとも1種のエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項9】 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)が、多価アルコールであることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項10】 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)が、水酸基当量が1500以下であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項11】 1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)が、脂環式エポキシ基を有するアルコキシシリル化合物であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項12】 球状溶融シリカ(f)が、最大粒径80 μm 以上の粒子を含まないことを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項13】 球状溶融シリカ(f)が、平均粒径0.3 μm 以上、2 μm 以下の球状溶融シリカXと、平均粒径2 μm 以上、50 μm 以下の球状溶融シリカYとからなり、且つ球状溶融シリカXの添加重量xと、球状溶融シリカYの添加重量yの比が、5:95から40:60の範囲内であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4、および請求項12のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【請求項14】 球状溶融シリカ(f)の当該樹脂組成物中に占める重量分率が、50重量パーセント以上であることを特徴とする、請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光デバイス、電子デバイス、光電子デバイスなどの光、電子デバイス（以下、単にデバイスと記す）を外部環境から保護し、その素子の信頼性をきわめて高いレベルに保持することが可能な、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光デバイスや電子デバイス、さらに光電子デバイスも含む光電子デバイスは、周囲の温度変化や湿度変化などによって大きく影響を受けるため、液状樹脂などで封入され外部環境から保護された状態で使用されることはよく知られている。その方式としては、大きく分けて樹脂封止と気密封止の2つがある。樹脂封止に関しては、近年伸長しつつあるPPGA（プラスチッ

クピングリットアレイ)やCOB(チップオンボード)などにおいて、液状熱硬化性樹脂にてポッティングにより封止する方法が一般的に行なわれている方法である。

【0003】しかし、樹脂封止では紫外線硬化型液状樹脂組成物をデバイス封止に用いる例は少ない。その数少ない例として、特開平2-273925号公報には、電子、電気デバイス用滴下コンパウンドが例示されているが、デバイスの信頼性を確保する手段として、充填材の最密充填により線膨張係数を $2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下にすることや、樹脂のガラス転移温度を 140°C 以上にする、アルカリイオンや塩素イオンを低減することで、高信頼性を得ることが記載されている。しかし本発明者らが検討した結果では、充填材の種類、形状、最大粒径などを適切に選べば、線膨張係数は必ずしも $2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下である必要はなく、さらにガラス転移温度も 140°C 以上に限定される根拠は乏しいことが判明した。また、イオン性不純物に関しても、元来エポキシ樹脂にその製造工程上やむを得ず混入するレベルのアルカリイオンや塩素イオンは問題ではなく、むしろ開始剤の構造が大きく耐湿性に影響することが判明した。

【0004】一方、気密封止に目を移せば、これまでその機能、構造的制約から、光電素子に用いられることが多い中空パッケージに関しては、キャン封止が主流であったが、近年、樹脂やセラミックなどの中空パッケージ内にデバイスを固定し、ケース上部は、光透過性の材料、例えば石英ガラス、セラミック板などのふたを熱硬化性の液状樹脂で接着固定する方式が用いられる例が増えつつある。しかし、光素子や光電素子、例えば光通信用モジュールの封止においては、デバイスが高熱に弱く、高温にさらすと変質するおそれがあり、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が限界であるため、硬化が不十分になったり、硬化に長時間を要したりすることが問題になっている。

【0005】また、紫外線硬化型樹脂で最も一般的な、ラジカル硬化系のエポキシアクリレートのようなビニルエステルやウレタンアクリレートは、吸水率が大きく耐湿性が悪かったり、接着性が弱いなどの問題点が指摘されている。特公平3-30633号公報においては、ビスフェノール型および/またはノボラック型エポキシ化合物と、液状脂環族エポキシ化合物を用いることで、接着性や耐水性が良くなることが記載されている。しかし、本発明者らが、デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤の樹脂組成物として検討したところ、耐湿性試験で接着剤とふたの界面で剥離が生じ、内部への水分の侵入が観察された。さらに、温度サイクル試験を実施すると、樹脂にクラックが生じた。本発明者らは、この樹脂組成物の吸水率が高く、さらに硬化物の線膨張係数が高く、被着体の線膨張係数との違いから応力が発生して、樹脂にクラックが入ったものと推察した。すなわち、この事実は単にビスフェノール型および/またはノボラック型エポキシ化合物と、液状脂環族エポキシ化

合物を組み合わせただけでは、何ら必要特性を満たすことができないことを示していると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような問題点を解決すべく鋭意検討の結果なされたものであり、光、電子デバイス封止において、デバイスを直接樹脂封止する場合や気密封止する場合に、極めて高い耐湿性や耐温度サイクル性を実現することが可能な、紫外線硬化型液状樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、光、電子デバイスを封止するために用いられる樹脂組成物であって、硬化物のガラス転移点以下の温度領域における線膨張係数が $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、且つ、吸水率が 3.0% 以下であることを特徴とする、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物である。

【0008】また第2の発明は、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)、オニウム塩型光カチオン開始剤(e)、および、球状溶融シリカ(f)を必須成分とすることを特徴とする。さらには上記のオニウム塩型光カチオン開始剤(e)が、そのカウンターアニオンの中心原子に直接ハロゲンイオンが結合していない構造を有することを特徴とする、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】デバイスの信頼性試験において、重要な試験方法の1つとして温度サイクル試験がある。この温度サイクル試験は、パッケージや試験片を冷熱衝撃条件、例えば、下限 -10°C と、上限 100°C 前後の温度にくり返してさらに、発生した応力に帰因するデバイスの特性変動や樹脂クラックの有無を観察するものである。一般に温度サイクル試験では、線膨張係数の値が重要な意味を持ち、樹脂とインサートなどとの界面での線膨張係数の差が大きくなると、界面に応力が発生する。従って、パッケージの材質の線膨張係数が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 台であることを考慮すれば、ガラス転移点以下の温度領域における線膨張係数が、 $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることは、良好な耐温度サイクル性実現のためには必要条件といえることができる。

【0010】この観点から、元来線膨張係数が小さい溶融シリカを用いることは自明なことであるが、さらに本発明者らが検討した結果、充填材の形状もきわめて重要なファクターであることが判明した。すなわち、球状の溶融シリカを用いると良好な耐温度サイクル性を実現できることが判明した。この理由の詳細は不明であるが、形状が破砕状で鋭いエッジがあると、充填材と樹脂界面

やさらにはデバイス近傍において、充填材の鋭いエッジの先端からクラックが発生したり、さらに実素子においては、デバイスのアルミ配線にエッジがささり特性を変動させることも考えられる。

【0011】さらに充填材に関して述べると、球状溶融シリカ(f)は80 μ m以上の粒子を含まないことがより好ましい。80 μ m以上の粒子を含んだシリカを使用すると、デバイスが特性変動を起こし易くなったり、樹脂組成物を塗布する際に用いるディスペンサーのノズルづまりを招くおそれがあり、樹脂の回り込み性が悪くなる場合もある。また、本発明に用いる球状溶融シリカが、平均粒径0.3 μ m以上、2 μ m以下の球状溶融シリカXと、平均粒径2 μ m以上、50 μ m以下の球状溶融シリカYとからなり、且つ球状溶融シリカXの添加重量xと、球状溶融シリカYの添加重量yの比が、5:95から40:60の範囲内であることがより好ましい。この場合、球状溶融シリカが最密充填構造となり、シリカを大量に添加しても粘度上昇を抑えることができる。さらに、樹脂硬化物の硬化収縮を少なくしたり、十分に線膨張係数を下げる効果を得るために、シリカが本樹脂組成物中にしめる重量分率で50重量パーセント以上であることがより好ましい。

【0012】また、ガラス転移点に関しては、ガラス転移点を境界値として、それ以上の温度では線膨張係数が急激に大きくなることを考慮すれば、ガラス転移点が温度サイクル試験の上限温度より高いことがより好ましいという事実にも注意を要する。しかしこれが直ちに、特開平2-273925号公報の記載にあるような、140℃以上のガラス転移点が必要であることを意味するものでないことは自明なことである。

【0013】さらに、デバイスの信頼性試験において、耐湿性試験も重要である。耐湿性試験は、封止素子や模擬パッケージを高温高湿条件にさらし、特性変動や外観不良を観察するものである。本発明者らは、デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物の耐湿性試験における不良の発生は、硬化物の吸水率に大きく帰因することを見出した。すなわち、試験方法として、試験片の大きさは20×20×1mmとし、85℃、湿度85%に設定した恒温恒湿槽に24時間投入した。そして、吸湿処理前後の硬化物の重量変化率から算出した吸水率が3.0%以下であれば、不良が発生しないことが判明した。吸水率が3.0%を越えると、樹脂自体の膨潤や界面の劣化から不良が発生する。

【0014】また特に、デバイスに直接樹脂が接触する樹脂封止型デバイスにおいては、耐湿性に関わるもう一つの要因として、イオン性不純物の問題がある。特開平2-273925号公報には、アルカリイオンや塩素イオンに関する記載があるが、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の知見から推察すれば、エポキシ樹脂に元来含まれるアルカリイオンや塩素イオンは、耐湿性を悪化させる本

質的な原因ではなく、むしろ光カチオン硬化系に用いられる開始剤から、加水分解によって遊離するハロゲンイオンが大きく耐湿性に影響すると言うことができる。本発明者らが種々検討した結果、カウンターアニオンの中心原子に直接フッ素などのハロゲンが結合している場合に、大きく耐湿性を劣化させることが判明した。

【0015】この知見から開始剤のカウンターアニオンは、その中心原子にハロゲンが直接結合していないものが好ましく、例えばホウ素の場合、各置換基がB-C結合で結合していると良好な耐湿性が発現する。さらに、オニウム塩型光カチオン開始剤(e)が、トリアリールスルホニウムテトラアリールボレートであり、かつホウ素に置換した少なくとも1つのアリール基に、少なくとも1つの電子吸引基が置換している場合に、耐湿性、光硬化性が良好で好ましいことが判明した。ここで電子吸引基について説明すると、有機反応論(上)第1版、408頁(東京化学同人)にあるように、ハメット則の σ が正となる置換基が電子吸引基である。

【0016】本発明における開始剤の例としては、トリフェニルスルホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリナフチルスルホニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4,4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウム(4-シアノフェニル)ボレートなどが例示できるが、ホウ素側アリール基の少なくとも1つが、電子吸引基で少なくとも1つ置換されていればよい。さらに樹脂系との相溶性や吸収波長を考慮して、硫黄原子の置換基をナフタレン系のものに変えたり、ヒドロキシアルキル基を適宜アリール基に置換することや、カウンターアニオンの中心原子がリンやアンチモンの場合も、直接ハロゲンが結合していないならば、本発明の技術的範囲に含まれる。また、遊離のハロゲンイオンが発生しない構造としては、ヨードニウム塩も、開始剤が光分解後ヨウ化アリールとなる場合は、本発明の技術的範囲に含まれると解釈される。

【0017】また、本発明の必須成分である、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂(a)は、シクロヘキセン又はシクロペンテンといった、環内に2重結合を有する化合物を過酢酸などの適当な酸化剤を用いてエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイドといった脂環式エポキシ基含有化合物である。

【0018】脂環式エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基で環ひずみがあるため、カチオン硬化系での反応性がよいことが特徴である。従って、脂環式エポキシ樹脂をデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物に適用すると、硬化は短時間で終了し、作業効率が向上する。本液状樹脂組成物の必須成分である脂環式エポキシ樹脂は、エポキシ当量が100以上、2000以下であることが

より好ましい。エポキシ当量が100未満だと、硬化物の架橋密度が上がり脆くなる可能性がある。また、エポキシ当量が2000を越えると硬化性が悪くなり、長時間紫外線を照射してもタックがなくなるといった不具合が生じる場合がある。脂環式エポキシ樹脂と光開始剤でデバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物が構成された場合、その硬化物は脆くなってしまい、温度サイクル試験のような信頼性試験でクラックが発生することがある。さらに、脂環式エポキシ樹脂と光開始剤のみの場合、吸水率が高くなり、デバイスの耐湿性試験で不良が多発する。これは脂環式エポキシ樹脂が、比較的極性の高い官能基を有しており、また、撥水性の置換基が少ないため、樹脂自体の吸湿性が高くなるからである。

【0019】本発明者らは、脂環式エポキシ樹脂(a)と1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)を組み合わせ、さらに1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)、より好ましくは多価アルコールである化合物を組み合わせることで、靱性が付与され、さらにデバイスの耐湿性試験でふたの剥離といった不良が出ないことを見出した。

【0020】1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂(b)は、芳香環が分子内にあることで、分子自体が撥水性となり吸水率が下がる。このような1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、油化シエルエポキシ(株)製YX4000H(商品名)のようなビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック型樹脂、ナフトール類とカルボニル基含有化合物との共縮合樹脂のエポキシ変性化合物などが例示できる。さらに、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アルキル置換フェニルグリシジルエーテルのような置換フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂であることがより好ましい。この場合、分子内の芳香環ユニットの含有率が高くなり撥水性がより高くなる。

【0021】本発明の樹脂組成物の必須成分である、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)は、多価アルコールであることがより好ましい。多価アルコールはエポキシ樹脂との反応性がよく、樹脂組成物に硬化促進性や可とう性を付与する作用がある。樹脂組成物に添加する多価アルコールは、水酸基当量が1500以下であることがより好ましい。水酸基当量が1500をこえる場合、硬化性が低下したり、未反応物が硬化物

に残存する場合もある。

【0022】このような1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(c)の代表例としては、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、水酸基変性ポリブタジエンなどが例示できる。

【0023】さらに、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物(d)は、硬化物とデバイスやその他のインサート、パッケージとの接着性を付与するという観点で、本組成物の必須成分である。ただし、エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物は、充填材表面を処理することが目的ではなく、樹脂組成物中に分散させ硬化時に界面に滲み出て接着性を付与することが重要であり、充填材の表面処理に用いてしまうと硬化時に界面に滲み出さないため、かえって接着性を低下させることになる。

【0024】また、必要な接着性発現のためには、アルコキシシリル化合物は、エポキシ樹脂と反応する官能基を有することが必要であることは言うまでもない。このような例としては、日本ユニカー(株)製A-186(商品名)のようなエポキシシランカップリング剤が例示できる。

【0025】また本発明においては、必要に応じて球状溶融シリカ以外の充填材や、可とう性を得るためのエラストマー、消泡剤、チソ付与剤、希釈剤、あるいは硬化性を補うための熱硬化型カチオン開始剤を併用することもできる。熱硬化型カチオン開始剤を用いる場合、遊離のハロゲンイオンに関しては、本発明の光開始剤に準じた注意をもって使用することが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に示すが、これによって本発明が何ら限定されるものではない。

【0027】(実施例1~10、及び比較例1~8)実施例については表1、比較例については表2に示した配合により、各成分をディスペルザーを用いて、必要に応じて加熱、溶融、混合した後、5インチ3本ロールを用いて混練し、粘稠な液状の紫外線硬化型液状樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、下記の方法により硬化物試料を作成し、線膨張係数、吸水率、およびガラス転移温度を測定した。また、ポッティングによる樹脂封止および気密封止について信頼性評価を行なった。

【0028】

【表1】

(単位: 重量パーセント)

表1

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
セロキサイド2021 (注1)	15	5	20	3	7		5	5	20	10
KRM2199 (注2)				10		5	10			10
エポコート828 (注3)	15	10	5	10	30	10	10	30	15	
YX-4000H (注4)			3	5	5		3			
エポクロンN-770 (注5)		8		5		8	5	10		8
エポクロン520 (注6)					5					
1,6-ヘキサングォール (注7)	10		5	5				2	5	
PTG2000 (注7)			5		2		5			
トリメチロールプロパン (注8)		2		5		2	5			
PR-51714 (注9)					1			3		5
A-186 (注9)	2		2	2	2			2	1	
MAC-2301 (注10)		2		2		2	4		1	2
トリアエニルスルホニウムテトラ (4-シアノフェニル)ボレート	3			3						
ジフェニル、ヒドロキシエチルナ フチルスルホニウムテトラ(ベン タフルオロフェニル)ボレート		3								
4,4'-ビス[ジ(8-ヒドロキシエ トキシ)フェニルスルホニオ]フェ ニルスルホニド-ビス-テトラ(ペ ンタフルオロフェニル)ボレート			3		3					
SP170 (注11)						3	3	3	3	3
球状溶融シリカA (注12)	15	10	17	20	-	15	15	5	20	10
球状溶融シリカB (注13)	40	60	45	30	45	55	35	40	35	52
球状溶融シリカ合計	55	70	62	50	45	70	50	45	55	62
細粒径係数(1/°C)	3.0×10^{-3}	2.2×10^{-5}	2.7×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.8×10^{-5}	2.1×10^{-6}	3.3×10^{-5}	3.7×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.7×10^{-5}
吸水率(%)	2.1	1.9	2.3	2.7	2.9	2	2.9	2.8	2.3	2.2
ガラス転移温度(°C)	111	132	114	102	97	143	108	100	116	105

注1) ダイセル化学工業(株)製 脂環式エポキシ樹脂

注2) 旭電化工業(株)製 脂環式エポキシ

注3) 油化シェルエポキシ(株)製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

注4) 油化シェルエポキシ(株)製 ビフェニル型エポキシ樹脂

注5) 大日本インキ化学工業(株)製 フェノールノボラックエポキシ樹脂

注6) 大日本インキ化学工業(株)製 1官能グリシジルエポキシ

注7) 保土谷化学工業(株)製 ポリテトラメチレングリ

コールエーテル

注8) 住友デレズ(株) フェノールノボラック

注9) 日本ユニカー(株)製 脂環式エポキシシランカップリング剤

注10) 日本ユニカー(株)製 水酸基含有ポリマー型シランカップリング剤

注11) 旭電化工業(株) 光開始剤

注12) 平均粒径 $1 \mu\text{m}$ で $80 \mu\text{m}$ 以上の粗粒子をカットした球状溶融シリカ注13) 平均粒径 $6 \mu\text{m}$ で $80 \mu\text{m}$ 以上の粗粒子をカットした球状溶融シリカ

表2

(単位: 重量パーセント)

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
EB204 (注15)	95							
SP1509 (注16)		95						
イルガキュア651 (注17)	5	5						
セロキサイド2021 (注1)			50	45	5		45	5
KRM2199 (注2)						50	5	
エポコート828 (注3)			32		10	22		8
YX-4000H (注4)						5		
エピクロンN-770 (注5)					8	5		10
エピクロン520 (注6)			15			10		
1,6-ヘキサジオール				10			5	
PTG2000 (注7)						5	5	
トリメチロールプロパン					2			2
PR-51714 (注8)								
A-186 (注9)				2			2	2
MAC-2301 (注10)					2			
トリフェニルスルホニウムテトラ(4-シアノフェニル)ボレート			3	3	3			
SP170 (注11)						3	3	3
球状溶融シリカA (注12)				5			5	
破碎状溶融シリカC (注14)				35	70		30	70
充填材合計	0	0	0	40	70		35	70
線膨張係数(1/°C)	8.2×10^{-5}	9×10^{-5}	7×10^{-5}	4.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}	7.1×10^{-5}	5×10^{-5}	2×10^{-5}
吸水率(%)	8.1	7.3	6	3.9	1.8	5.9	4.2	1.8
ガラス転移温度(°C)	注18)	106	103	99	142	92	107	145

注14) 特開平2-273925号記載内容を参考にした充填材であり、以下の構成成分a)～c)のもの

- a) 直径1～150 μ の粒度分布 70重量%
- b) 直径1～25 μ の粒度分布 25重量%
- c) 直径5 μ 以下の粒度分布 5重量%

注15) ダイセル・ユーシービ(株)製 芳香族ウレタンアクリレート樹脂

注16) 昭和高分子(株)製 ビニルエステル樹脂

注17) 日本チバガイギー(株)製 光開始剤

注18) 転移点不明確

【0030】(硬化物の作製) 40×40×厚さ1mmのシリコン樹脂シートの中央部に、20×20mmの窓をくり貫いて作成した枠板を、40×40×厚さ1mmの2枚のガラス板の間に挟み、枠板の窓部に紫外線硬化型液状樹脂組成物を流し込んで密封した後、高圧水銀ランプにより、照度60mW/cm²で120秒間紫外線を照射して硬化させ、硬化物を得た。

【0031】(線膨張係数およびガラス転移温度の測定) 硬化物の線膨張係数およびガラス転移温度は、JIS-K7197に準拠し、熱機械分析装置にて5°C/minの昇温速度で測定した。

【0032】(吸水率の測定) 硬化物の吸水率は、JIS-C2105に準拠して測定した。試験片の大きさは20×20×1mmとし、硬化物の重量を測定した後、85°C、85%に設定した恒温恒湿槽に24時間投入し

た。吸湿処理後の硬化物の重量を測定し、吸湿処理前の重量に対する、重量変化率(%)を求めた。

【0033】(ポッティングによる樹脂封止の評価) 9mm角の模擬素子を金メッキを施した基板に搭載したPPGAに、各実施例および比較例の紫外線硬化型液状樹脂組成物を、各々ディスペンサーを用いてパッケージ内部に満たし、高圧水銀ランプを使用して照度60mW/cm²で5分間紫外線を照射して、信頼性試験サンプルを作製した。得られた各パッケージにたいして、125°C、2.3気圧のオートクレーブ中で、300時間のプレッシャークッカー処理を行ない、その後、樹脂を常法で開封処理しチップの腐蝕を観察する、耐湿性評価を行った。また、温度サイクル性評価は、各パッケージサンプルを、下限-65°C、上限85°Cで3000サイクル処理し、レッドインク試験によりクラックの発生具合を観察した。

【0034】(気密封止の評価) 図1に示したセラミック製の模擬中空パッケージ(1)に、塩化カルシウムを10ミリグラム入れ、のりしろ(2)部に、ディスペンサーを用いて各実施例および比較例の紫外線硬化型液状樹脂組成物を塗布し、石英ガラス製ふた(4)で覆って気密封止し、高圧水銀ランプを使用して、照度60mW/cm²で120秒間紫外線を照射し、ふたを固定した。なお、模擬中空パッケージ(1)の寸法は、長さ12.5mm、幅7.5mm、高さ3.6mm、周囲の壁の厚さ0.4mm

mで、その底部およびふた(4)の厚さは0.3mmであった。

【0035】次にそのパッケージに対して、85℃、湿度85%で2000時間処理して内部を観察し、塩化カルシウムが吸湿によって潮解しているか否かを観察した。また、温度サイクル性評価については、塩化カルシウムを封入しない以外は、すべて上記と同様に操作して気密封止サンプルを作製し、下限-65℃、上限85℃で3000サイクル処理し、レッドインク試験により封止樹脂のクラックの発生具合を観察した。

【0036】線膨張係数、吸水率、およびガラス転移温度の測定結果を、表1(実施例)および表2(比較例)

にまとめて示した。また、ポッティングによる樹脂封止および気密封止による信頼性評価の結果を、それぞれ表3および表4にまとめて示した。本発明の紫外線硬化型液状樹脂組成物は、線膨張係数および吸水率については、比較例に比べて概して小さい値を示しているが、ガラス転移温度については必ずしも高いとは言えない。それにも拘わらず、信頼性評価(耐湿性および温度サイクル性)では、比較例の殆どが不良であったのに対して、本発明の樹脂組成物はすべて良好な性能を発現しており、本発明の効果が実証された。

【0037】

【表3】

表3 ポッティングによる樹脂封止の評価

	実施例	比較例							
	1~5	1	2	3	4	5	6	7	8
耐湿性	○	×	×	△	△	○	×	×	×
温度サイクル性	○	×	×	×	×	×	×	×	×

(注) 耐湿性…○腐食なし、△一部腐食、×全面腐食

温度サイクル性…○クラックなし、×クラック発生

【0038】

【表4】

表4 気密封止の評価

	実施例	比較例							
	1~10	1	2	3	4	5	6	7	8
耐湿性	○	×	×	×	×	○	×	×	△
温度サイクル性	○	×	×	×	×	×	×	×	×

(注) 耐湿性…○吸湿なし、×吸湿あり

温度サイクル性…○クラックなし、×クラック発生

【0039】

【発明の効果】本発明の光、電子デバイス封止用紫外線硬化型液状樹脂組成物を用いれば、素子の信頼性を極めて高いレベルに保持することが可能で、本発明はエレクトロニクス分野やオプトエレクトロニクス分野において、極めて有用な樹脂組成物を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例について、気密封止の評価を行なうために用いる、模擬中空パッケージの形状を示す図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック製模擬中空パッケージ
- 2 のりしろ
- 4 石英ガラス製ふた

【図1】

